

## 明細書

光電変換素子、光電変換装置、及び鉄シリサイド膜

技術分野

本発明は、光電変換素子、光電変換装置、及び鉄シリサイド膜に関する。

### 5 背景技術

太陽電池（セル）等に用いられる光電変換素子には、IV族半導体（結晶系、アモルファス系）、化合物半導体（III-V族、II-VI族、I-III-VI族、遷移金属シリサイド等）、有機半導体（色素、ポリマー等）等の材料が用いられている。これらの素子材料のなかでも、化合物半導体は、光の吸収係数が高いこと、及び、  
10 良好な光電変換効率を得るのに好適な禁止帯幅（バンドギャップエネルギー： $E_g$ ）を有するという利点がある。

光電変換素子を構成する各層の接合形態として、pn接合、pin接合、ヘテロ結合といった種々の構造が知られている。pin接合は、光電子及び正孔の大部分が内部電界を有する層（空乏層）内で発生するので、pn接合に比して発生  
15 電流を増大でき、pn接合に見られるpn境界への拡散による担体移動過程を省略できる。このため、pin接合は、いわゆるアモルファス太陽電池において近年広く採用されている。

さらに、pin接合を有する光電変換素子のi層（真正半導体層）として、遷移金属シリサイドのうち半導体特性を示す鉄シリサイドが脚光を浴びている。鉄  
20 シリサイドは、構成元素が鉄とケイ素という環境負荷が低く且つ資源寿命が長い元素である。また、鉄シリサイドは、半導体装置で一般に用いられるシリコン基板との格子不整合が小さく、広く光学的特性、電気的特性、磁気的特性、及び熱電的特性に優れる材料でもある。

一般に $Fe_xSi_y$ で表される鉄シリサイドは、主にその成長条件及び鉄原子と  
25 ケイ素原子の組成比（ $x:y$ ）によって複数種の結晶相を発現する。結晶性の鉄シリサイドのうち半導体特性を有するのは $\beta-FeSi_2$ であることが知られて

おり、その形成方法として種々の手法が提案されている。これらのなかでも、光電変換素子等の大面積素子に適用可能な $\beta\text{-FeSi}_2$ 及びその形成方法としては、例えば、特許文献1～4に記載された方法を採用し得る。

【特許文献1】 特開平4-210463号公報

5       【特許文献2】 特開平7-166323号公報

【特許文献3】 特開2001-64099号公報

【特許文献4】 特開2002-47569号公報

#### 発明の開示

ところで、上記従来公報の記載からも明らかなように、半導体特性を有する $\beta\text{-FeSi}_2$ を形成するには、その成膜プロセスを実施する際又は実施後に400～800℃程度の高温処理により $\beta$ 相結晶を十分に成長させる必要がある。しかしながら、 $\beta\text{-FeSi}_2$ をi層に用いた光電変換素子等を製造する際に上述した高温処理を施すと、素子が形成される基板への入熱量が増大して形状変化を引き起こすおそれがある。この形状変化を抑制すべく高耐熱性基板を用いれば、素子を構成するi層以外の他の層（p層、n層、電極層、保護層、機能層等）に対するサーマルバジェットが増加してしまい、層（膜）の変質や特性ひいては素子特性への悪影響が懸念されると共に、プロセス上の制約が増大してしまう。また、高耐熱性基板を用いることで、材料コストが嵩むこととなる。

さらに、近年、太陽電池をはじめとする光電変換装置に対し、更なる薄型軽量化が熱望されており、シリコン基板等に替えて耐熱性樹脂フィルムのような薄型部材が基体として採用される傾向にあり、開発が進んでいる。しかし、かかる樹脂フィルムは数百度の環境では組成変形を免れず、上述の如く形成過程において400℃以上の高温処理が必須となる $\beta\text{-FeSi}_2$ をi層に用いた光電変換素子をこのような樹脂フィルム上に設けることは至極困難である。

25       一方、温度条件を緩和して400℃以下の熱処理で $\beta\text{-FeSi}_2$ の形成を試みた場合、シリサイド結晶が十分に成長せず、実質的に非晶質（アモルファス）

又は微結晶から成る鉄シリサイドが生じてしまうという問題がある。本発明者らの知見によれば、このような非晶質又は微結晶鉄シリサイド中には、結合欠陥が多く含まれる傾向にあり、これらの結合欠陥の形態に起因して異なるエネルギーレベルにある多数のトラップ準位が存在することとなる。

5       このような結合欠陥を多く含む i 層に光が吸収され光電子・正孔対が形成されたとしても、層内での担体移動過程において、複数のトラップ準位によってキャリア輸送が妨げられてしまう。こうなると、i 層に要求される半導体特性が発現されず、光電変換素子として成立しなくなってしまう。

10       そこで、本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであり、低温処理（プロセス）によって簡便に形成することができると共に、半導体特性を十分に発現できる鉄シリサイド膜、及び優れた素子特性を有する光電変換素子、並びにその素子を備える光電変換装置を提供することを目的とする。

15       上記課題を解決するために、本発明による光電変換素子は、第 1 の p 層と、第 1 の p 層に対向するように設けられた第 1 の n 層と、第 1 の p 層と第 1 の n 層との間に設けられており、且つ、鉄原子、鉄原子に結合したケイ素原子、及び水素原子を含む第 1 の i 層とを有する第 1 の p i n 接合部を備えることを特徴とする。

20       このような構成の光電変換素子によれば、第 1 の p i n 接合部における i 層が鉄原子とケイ素原子の結合構造すなわち鉄シリサイドで構成される。このため、この鉄シリサイドが結晶性を有しておらず従来結合欠陥を含み得るものであったとしても、i 層が更に水素原子を含むことにより、このような結合欠陥の発生が十分に抑止される。具体的には、結合欠陥は主してケイ素原子及び／又は鉄原子の未結合手（ダングリングボンド）によるものと考えられ、水素原子がこのような未結合手に結合し、ダングリングボンドが恰も終端（ターミネーション）されるものと推定される。本発明者らが水素含有鉄シリサイド ( $\text{Fe}_x\text{Si}_y:\text{H}$ ) から成る i 層を形成し、I-V 特性を評価したところ、明確なバンドギャップを有する  
25       ことが判明し、真性半導体として機能することが確認された。

また、第1のi層は、水素原子の少なくとも一部がケイ素原子又は鉄原子に結合されて成るものが好ましい。なお、ケイ素原子又は鉄原子のダングリングボンドを終端する観点から、水素原子の代わりにフッ素原子を含むものも有用と推定される。

5       本発明者らの研究によれば、十分な半導体特性が発現するのに好適な水素含有量は、場合によっては、別途評価したi層の膜中欠陥量から想定される必要な水素量に比して大きい傾向にあり、i層に含まれる水素原子の大部分がダングリングボンドに高選択的に結合しているか否かといった微細構造の詳細は未だ不明な点が多い。しかし、潜在的に結合欠陥が生じ得る膜質であっても半導体特性が発現する主要因は、上述した結合欠陥によるトラップ準位が水素原子の終端作用によって解消されているものと推論される。なお、i層中の膜中欠陥量は、ESRによって測定評価することができる。この場合、膜中欠陥量の定量は、欠陥量が予め定量されたアモルファスシリコン膜に対するESR測定で得られる検量線を用いて評価できる。

15       ケイ素原子と水素原子の結合及び鉄原子と水素原子の結合のうちいずれが優位であるか否かも不明である。しかしながら、以下の理由(1)及び(2)により、ケイ素原子と水素原子の結合が鉄原子と水素原子の結合に比して優位であると想定される。理由(1):ケイ素原子と水素原子の結合が鉄原子と水素原子の結合に比して大きいと考えられる。理由(2):結合欠陥は、網目状のネットワークを有する基本骨格を形成するのににより寄与すると考えられるケイ素原子のダングリングボンドが支配的であると推定される。ただし、作用がこれに限定されない。

20       また、第1のi層が主として非晶質のものであると好適である。ここで、「主として非晶質のもの」とは、実質的に単結晶性及び多結晶性を有しないものであり、非晶質、微結晶性を有するもの、及び両者が混在したものを含む。このように第1のi層が主として非晶質のものであれば、製造時に、結晶性(単結晶、多結晶)を有する従来の $\beta\text{-FeSi}_2$ で必要であった400℃以上の高温処理(プロセ

ス)が不要である。

また、第1のi層における水素原子の含有割合が1～25原子%であると好ましい。通常、非晶質鉄シリサイドに含まれる結合欠陥は原子換算で1原子%以下、大抵は0.1原子%以下と推定される。本発明者らの知見によれば、i層における水素原子の含有割合が1原子%未満であると、i層に生じ得る結合欠陥を十分に解消し難くなる。一方、この含有割合が25原子%を超えると、素子の光電変換効率の低下が顕著となるおそれがある。

また、上記第1のpin接合部が、第1のp層と第1のn層との間に設けられており、且つ主として非晶質のものであるケイ素膜から成る第2のi層を更に有することが好ましい。このような構成の光電変換素子は、言わばハイブリッド型素子、すなわち、第1のpin接合部の真性半導体層が、水素含有鉄シリサイド( $\text{Fe}_x\text{Si}_y\text{:H}$ )から成る第1のi層と、アモルファスシリコン及び／又は微結晶シリコンから成る第2のi層とを含む複合層から成るものである。第2のi層は、第1のi層に比して高エネルギー光子(短波長光子)の吸収係数が高いので、素子全体としての吸収波長領域が拡大され、出力電流を増大できる。

また、第2のp層と、第2のp層に対向するように設けられた第2のn層と、第2のp層と第2のn層との間に設けられており、且つ非晶質ケイ素膜から成る第3のi層とを有しており、且つ、第1のpin接合部と直列に配置された第2のpin接合部を備えるようにしても有用である。こうすれば、第1のpin接合部と第2のpin接合部とが直列に配列されたタンデム型の素子が構成され、且つ、両者を構成するそれぞれ第1のi層、並びに第3のi層で先述したように波長吸収特性が異なるので、素子の出力電圧が増大される。

本発明による光電変換装置は、基体と、基体の一側に設けられた第1の電極層と、第1の電極層に対向するように設けられた第2の電極層と、第1の電極層上に形成された第1のn層と、第1のn層に対向するように第2の電極層の一側に形成された第1のp層と、第1のp層と第1のn層との間に設けられており、且

つ、鉄原子、該鉄原子に結合したケイ素原子、及び水素原子又はフッ素原子を含む第1のi層とを有する第1のp i n接合部とを備える。なお、第1の電極層の一侧に第1のp層が設けられ、第2の電極層の一侧に第1のn層が形成されていてもよい。

5       また、本発明による鉄シリサイド膜は、p i n接合におけるi層を構成するものであって、鉄原子、鉄原子に結合したケイ素原子、及び水素原子又はフッ素原子を含み、且つ主として非晶質のものであることを特徴とする。

10       本発明の鉄シリサイド膜、それをp i n接合のi層として用いた光電変換素子、及びその素子を備える光電変換装置によれば、低温処理によって簡便に製造することができ、基体や素子を構成する各層への熱的な悪影響を排除できると共に、優れた半導体特性を発現させることができ、これにより高い変換効率が達成され、素子特性を向上させることが可能となる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、第1実施形態に係る太陽電池の断面構造を示す模式図である。

15       図2は、第2実施形態に係る太陽電池の断面構造を示す模式図である。

図3は、第3実施形態に係る太陽電池の断面構造を示す模式図である。

図4は、実施例1で得た鉄シリサイド膜の透過率及び反射率の分光スペクトルを示すグラフである。

20       図5は、比較例1で得た鉄シリサイド膜の透過率及び反射率の分光スペクトルを示すグラフである。

図6は、実施例1で得た鉄シリサイド膜の光子エネルギー $h\nu$ に対する吸収係数 $\alpha$ の変化を示すグラフである。

図7は、実施例1で得た鉄シリサイド膜の光子エネルギー $h\nu$ に対する $(\alpha h\nu)^2$ 値の変化を示すグラフである。

25       発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施形態について図面を参照して詳細に説明する。なお、同一

の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。また、上下左右等の位置関係は、図面の位置関係に基づくものとする。なお、本実施形態では、本発明を太陽電池に適用した例を示している。もちろん、本実施形態に係る太陽電池は、本発明の実施形態に係る光電変換素子及び鉄シリサイド膜を含んでいる。

5 (第1実施形態)

図1は、第1実施形態に係る太陽電池の断面構造を示す模式図である。太陽電池10（光電変換装置）は、基体11上に、金属電極層12、pin接合100（第1のpin接合部、光電変換素子）、及び透明電極層16が順に積層されたものである。基体11としては、シリコン基板や、ポリアミド樹脂又はポリイミド樹脂から成るフィルム等を用いることができる。

金属電極層12の材料は特に制限されないが、所定の高導電性が発現され、且つ400℃程度の高温雰囲気によって損傷を受け難く、さらに、pin接合100を構成する各層（後述）との反応性が極力低い材料で構成されることが好ましい。かかる材料としては、Au、Pt、Pd、Ir、Ag等の貴金属、Au-Pd、Au-Pt、Ag-Pd、Ag-Pt等の貴金属合金、Ag-Pd-Cu等の貴金属を主成分とし卑金属元素が添加された合金が好ましい例として挙げられる。また、金属電極層12は、通常、例えば0.1～1μm程度の厚さとされ、スパッタリング等のPVD法といった公知の方法を用いて形成できる。

透明電極層16は太陽電池10の受光面側に位置し、透明導電材料から構成されている。かかる透明導電材料としては、例えば、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、ITO、又はZnO-Alといった酸化物導電性材料等を用いることができる。また、透明電極層16は、通常、例えば0.05～1μm程度の厚さとされ、スパッタリング等のPVD法といった公知の方法を用いて形成できる。

pin接合100は、金属電極層12上に、n層13、i層14（鉄シリサイド膜）、及びp層15が順に積層されて成るものである。n層13（n型半導体層）としては、例えばn型シリコン層が挙げられ、n型シリコン層としては、一般に

太陽電池用途の p i n 接合に用いられるものであれば特に制限されず、結晶相を含む層でもよく、非晶質（アモルファス）層でもよい。シリコン層を用いる場合、n 型を付与する不純物（ドーパント）としては、V 族元素（リン、ヒ素、アンチモン等）の原子が挙げられる。また、n 層 1 3 は、通常、例えば 1 0 ～ 5 0 0 n m 程度の厚さとされ、プラズマ C V D 法、熱 C V D 法等の C V D 法といった公知の方法を用いて形成できる。

i 層 1 4（i 型半導体層）は、水素原子を含む鉄シリサイド（ $\text{Fe}_x\text{Si}_y:\text{H}$ ）から成り、主として非晶質（先述の通り、微結晶相で構成されていても微結晶相を含んでいてもよい）のもの、すなわち単結晶及び多結晶成分を実質的に含まないものである。また、i 層 1 4 における水素原子の含有割合は、好ましくは 1 ～ 2 5 原子%、より好ましくは 5 ～ 2 0 原子%とされる。i 層 1 4 の厚さは、通常、例えば 0. 1 ～ 1 0  $\mu\text{m}$  程度であると好ましい。

なお、i 層 1 4 における「水素原子の含有割合」は、昇温脱離法（T D S ; Thermal Desorption Spectroscopy）によって測定される膜中から脱ガスした水素（ $\text{H}_2$  :  $\text{M}/\text{S} = 2$ ）量の値から求めることができる。

このような i 層 1 4 を形成する方法としては、以下に示す方法を例示できる。まず、金属電極層 1 2 及び n 層 1 3 が形成された基体 1 1 を適宜のチャンバ内に設置し、減圧雰囲気中でモノシランやジシランガス等のケイ素原子含有ガスと水素（ $\text{H}_2$ ）ガスを原料ガスとしてチャンバ内に供給する。そして、チャンバ内に高周波電力を印加して原料ガスのプラズマを形成し、更にそのプラズマ中に例えば鉄ターゲットを加熱して発生させた鉄蒸気を供給する。このとき、基体 1 1 を 1 0 0  $^{\circ}\text{C}$  以上 4 0 0  $^{\circ}\text{C}$  未満に加熱して n 層 1 3 上に  $\text{Fe}_x\text{Si}_y:\text{H}$  を堆積させ、i 層 1 4 を得る。

こうして得られる i 層 1 4 は、 $E_g(\text{opt}) \cong 0. 8 5 \text{ eV}$  の光学的バンドギャップを有しており、半導体特有の I - V 特性を示すと共に、その  $E_g$  に相当する光波長（1 5 0 0 n m 程度）より長波長側の光に対する透過特性を有することが確



認められた。また、i 層 14 における鉄原子とケイ素原子との組成比は、上記  $E_g$  が  $\beta\text{-FeSi}_2$  の  $E_g$  と略同等であることから、 $x : y \approx 1 : 2$  近傍の値であると類推される。

しかし、原料供給量の比、すなわち上述したケイ素含有ガスの供給量及び鉄蒸気の供給量を種々変化させ、i 層 14 が半導体特性を発現し得る原料組成比を求め、その結果から推定した i 層 14 における鉄原子とケイ素原子との組成比は  $x : y \approx 1 : 2$  の前後にかなり変動すること（場合によっては、 $1 : 1.7 \sim 1 : 3.5$  程度）が確認された。これより、i 層 14 が結晶性の  $\beta\text{-FeSi}_2$  と同等のストイキオメトリを有するものであるか詳細は今のところ不明であり、従来の  $\beta\text{-FeSi}_2$  とは異なる機構により半導体特性を発現することも否定できない。

p 層 15（p 型半導体層）としては、例えば p 型シリコン層が挙げられる。p 型シリコン層としては、一般に太陽電池用途の p i n 接合に用いられるものであれば特に制限されず、結晶相を含む層でもよく、非晶質（アモルファス）層でもよい。シリコン層を用いる場合、p 型を付与する不純物（ドーパント）としては、III 族元素（ホウ素、アルミニウム、ガリウム等）の原子が挙げられる。また、p 層 15 は、通常、例えば  $10 \sim 100 \text{ nm}$  程度の厚さとされ、プラズマ CVD 法、熱 CVD 法等の CVD 法といった公知の方法を用いて形成できる。

このような構成を有する太陽電池 10 によれば、i 層 14 が水素原子を含む主として非晶質である鉄シリサイド ( $\text{Fe}_x\text{Si}_y\text{H}$ ) で形成されており半導体特性が発現されるので、p i n 接合 100 が優れた光電変換素子として機能する。すなわち、透明電極層 16 を通って p i n 接合 100 に入射した光子のうち、i 層 14 のバンドギャップエネルギー  $E_g$  より大きなエネルギー波長を有する光が i 層 14 内で光電変換されて光電子・正孔対を形成し、電池として高効率の光電変換効率が得られる。

これは、含まれる水素原子の少なくとも一部がケイ素原子及び／又は鉄原子の

未結合手に結合し、換言すれば、非晶質の鉄シリサイドに生じ得るダングリング  
ボンドが水素原子で終端され、i 層 1 4 中の結合欠陥が解消することによると推  
定される。そして、かかる結合欠陥に起因して i 層 1 4 内に複数のトラップ準位  
が出現することが防止され、i 層 1 4 内での担体移動過程におけるキャリア輸送  
5 が円滑に行われるものと考えられる。

また、i 層 1 4 がこのような主として非晶質である  $\text{Fe}_x\text{Si}_y:\text{H}$  で形成され  
ているので、その形成過程において、従来の結晶性  $\beta\text{-FeSi}_2$  を形成する際  
に必要であった  $400\sim 800^\circ\text{C}$  程度の高温処理が不要となる。これにより、基  
体 1 1 への入熱量を顕著に低減して基体 1 1 の変成・変形を抑止できる。また、  
10 入熱量の低減によりサーマルバジェットが減少するので、金属電極層 1 2 及び n  
層 1 3 への熱的影響を排除できる。

さらに、基体 1 1 として比較的高価な高耐熱性のものを用いる必要がなく、太  
陽電池 1 0 の経済性を低減できる。またさらに、低温処理（プロセス）を適用で  
けるので、基体 1 1 として、耐熱性樹脂フィルムを用いることができ、太陽電池  
15 1 0 の更なる薄層化及び軽量化を実現できる。さらにまた、i 層 1 4 における水  
素原子の含有割合が 1 原子%以上であれば、ダングリングボンドの終端（概念的  
には、結合欠陥の‘埋め込み’）を十分に促進できる。一方、i 層 1 4 における水素  
原子の含有割合が 20 原子%以下であれば、太陽電池 1 0 における光電変換効率  
を十分に抑制できる。

## （第 2 実施形態）

図 2 は、第 2 実施形態に係る太陽電池の断面構造を示す模式図である。太陽電  
池 2 0（光電変換装置）は、p i n 接合 1 0 0 の代わりに p i n 接合 2 0 0（第  
1 の p i n 接合部）を備えること以外は、図 1 に示す太陽電池 1 0 と同様の構成  
を有するものである。また、p i n 接合 2 0 0 は、i 層 1 4 の代わりに複合化 i  
25 層 2 4 を備えること以外は、太陽電池 1 0 の p i n 接合 1 0 0 と同様に構成され  
たものである。

複合化 i 層 2 4 は、p 層 1 3 上に形成された非晶質  $\text{Fe}_x\text{Si}_y:\text{H}$  から成る i 層 2 4 1 (第 1 の i 層、鉄シリサイド膜) 上にアモルファスシリコンから成る i 層 2 4 2 (第 2 の i 層) が積層されて成るものである。つまり、太陽電池 2 0 は異なる種類の i 層が複数積層されたハイブリッド型の光電変換装置である。i 層 2 4 1 は、前述した i 層 1 4 と同様の構造を有しており、i 層 1 4 と同様に形成することができる。また、i 層 2 4 2 は、通常、例えば 1 0 0 ~ 5 0 0 nm 程度の厚さとされ、プラズマ CVD 法、熱 CVD 法等の CVD 法といった公知の方法を用いて形成できる。

このように構成された太陽電池 2 0 によれば、i 層 2 4 1 が、i 層 2 4 2 に比して低エネルギー光子 (長波長光子) の吸収係数が高いので、i 層 2 4 2 に入射した光子のうち比較的短波長のものが高い効率で光電変換され、比較的長波長のものは i 層 2 4 2 を透過して i 層 2 4 1 へ入射する。i 層 2 4 1 では、その比較的長波長の光子が光電変換され吸収される。このように太陽電池 2 0 全体としての吸収波長領域を拡大することができるので、太陽電池 1 0 と同等電圧でより大きな電流を得ることができる。なお、太陽電池 2 0 が奏する他の作用効果は、太陽電池 1 0 と同様であり、重複説明を避けるためここでの言及を省略する。

### (第 3 実施形態)

図 3 は、第 3 実施形態に係る太陽電池の断面構造を示す模式図である。太陽電池 3 0 (光電変換装置) は、p i n 接合 1 0 0 と透明電極層 1 6 との間に p i n 接合 3 0 0 (第 2 の p i n 接合部) を更に備えること以外は、図 1 に示す太陽電池 1 0 と同様の構成を有するものである。p i n 接合 3 0 0 は、n 層 1 3 と同様に形成された n 層 3 3 (第 2 の n 層) と、p 層 1 5 と同様に構成された p 層 3 5 (第 2 の p 層) との間に、i 層 2 4 2 と同様にアモルファスシリコンから成る i 層 3 4 (第 3 の i 層) が設けられたものである。

このように構成された太陽電池 3 0 は、p i n 接合 1 0 0、3 0 0 が直列に連設されたタンデム型の光電変換装置である。透明電極層 1 6 を通して p i n 接合

300のi層34に入射した光子のうち比較的短波長のものは高い効率で光電変換され、比較的長波長のものはi層34を透過してpin接合100のi層14へ入射する。i層14では、その比較的長波長の光子が光電変換され吸収される。よって、太陽電池10に比して出力電圧を増大できる利点がある。なお、太陽電池30が奏する他の作用効果は、太陽電池10と同様であり、重複説明を避けるためここでの言及を省略する。

また、本発明は上述した各実施形態に限定されず、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。例えば、pin接合100、200、300における各p層と各n層を互いに置換してもよい。

金属電極層12及び透明電極層16を互いに置換してもよいが、太陽電池20におけるi層242は、光の入射方向に対してi層241よりも上流側に配置することが望ましい。また、太陽電池30におけるpin接合300は、光の入射方向に対してpin接合100よりも上流側に配置することが望ましい。

以下、実施例により本発明の内容をより具体的に説明するが、本発明はそれらの実施例に限定されるものではない。

#### (実施例1)

基体として主面の面方位が(100)であるSiウェハをチャンバ内の上部に收容し、フェイスダウン方式で支持台に固定し、チャンバ内の圧力が1.33Paとなるように、チャンバの上部(Siウェハの裏側に対向するチャンバ上壁)から減圧排気を行った。この圧力を維持した状態で、チャンバの下部からモノシラン( $\text{SiH}_4$ )ガスを50sccm、水素( $\text{H}_2$ )ガスを50sccmの流量でチャンバ内に供給すると共に、チャンバの周囲に設置したLカップリングの銅コイルに50Wの高周波電力を印加し、チャンバ内にモノシランガス及び水素ガスの混合ガスのプラズマを形成した。

また、プラズマの形成と同時にSiウェハの下方に設置した鉄インゴットを抵抗加熱で約1900℃に加熱して熔融させ、鉄が気化して発生した鉄蒸気をチャ

ンバ内の排気流に沿ってプラズマ内に供給した。さらに、支持台に設置されたヒータに通電し、Siウェハを基板温度が250℃となるように加熱した。これにより、Siウェハ上に非晶質の $\text{Fe}_x\text{Si}_y\text{:H}$ を堆積させて厚さ300nmの本発明による鉄シリサイド膜を形成せしめた。この鉄シリサイド膜に含まれる水素原子の含有割合を、上述したTDSによって得られた水素ガスの脱離量から求めたところ、12.5原子%であった。

(比較例1)

基体として主面の面方位が(100)であるSiウェハをPVDチャンバに収容して支持台に固定し、チャンバ内の圧力が1.33Paとなるように、チャンバ内を減圧排気した。また、支持台に設置されたヒータに通電し、Siウェハを基板温度が250℃となるように加熱した。さらに、その圧力を維持した状態で、Arガスを40sccmの流量でPVDチャンバ内に供給し、100Wの高周波電力を印加してArイオンを発生させ、Siウェハに対向してチャンバ内に設置された鉄シリサイドターゲットへ入射させた。これにより、鉄シリサイドのスパッタ粒子をSiウェハ上に堆積させて厚さ300nmの鉄シリサイド膜を形成せしめた。

(鉄シリサイド膜の物性評価)

(1) 日立製作所社製のu-4000(製品名)を用い、実施例1及び比較例1で得た鉄シリサイド膜の透過率及び反射率を測定した。図4及び図5は、それぞれ実施例1及び比較例1で得た鉄シリサイド膜の透過率及び反射率の分光スペクトルを示すグラフである。これらの図中、曲線L1、L3が透過率分光スペクトルを示し、曲線L2、L4が反射率分光スペクトルを示す。これらの結果より、実施例1及び比較例1のいずれの鉄シリサイド膜も、少なくとも900~2400nmの波長光に対する反射特性を有することが確認された。また、実施例1の鉄シリサイド膜は約1500nm以上の波長を有する光に対して透過特性を有するのに対し、比較例1の鉄シリサイド膜は、図示波長域の光に対して透過特

性を有しないことが確認された。

(2) 上記(1)で得られた実施例1の鉄シリサイド膜の透過率及び反射率分光スペクトルを用い、光子エネルギー $h\nu$  ( $h$ :プランク定数、 $\nu$ :振動数)毎の吸収係数 $\alpha$ を算出した。図6は、実施例1で得た鉄シリサイド膜の光子エネルギー $h\nu$ に対する吸収係数 $\alpha$ の変化を示すグラフである。図中の曲線L5は、プロットデータを平滑化して結んだ目安線である。また、得られた吸収係数 $\alpha$ と光子エネルギー $h\nu$ を用いて $(\alpha h\nu)^2$ 値を算出した。図7は、実施例1で得た鉄シリサイド膜の光子エネルギー $h\nu$ に対する $(\alpha h\nu)^2$ 値の変化を示すグラフである。図中の直線L6は、光子エネルギー $h\nu \approx 0.9 \sim 1.1$  eVのプロットデータ( $\times$ 印)を結んで外挿した目安線である。

図7より、実施例1で得た鉄シリサイド膜は、約0.85 eV(図7における直線L6の横軸切片)の光学的バンドギャップ $E_g(\text{opt})$ を有する半導体的な光学特性を有することが判明した。この $E_g$ 値は、図4中の曲線L1で示す透過率分光スペクトルの傾向と整合する。このように、基板温度250℃で成膜された実施例1の鉄シリサイド膜が半導体特性を有することより、本発明による光電変換素子及び装置のp-i-n接合におけるi層を極めて低温の熱処理で形成できることが理解される。

#### (実施例2)

まず、主面の面方位が(100)であるガラス基板(基体11)上にTiから成る厚さ0.3  $\mu\text{m}$ の金属電極層12をスパッタリング法により形成した。次に、その上にプラズマCVD法によりn型シリコンから成る厚さ30 nmのn層13を形成し、更にその上に、実施例1と同様にして厚さ400 nmの鉄シリサイド膜から成るi層14を形成した。次いで、その上にプラズマCVD法によりp型シリコンから成る厚さ20 nmのp層を形成してp-i-n接合100を構成した。さらに、ITOから成る厚さ80 nmの透明電極層16を形成し、図1に示す太陽電池10と同様の構成を有する本発明による光電変換装置を製造した。

## (実施例 3)

i 層 1 4 を形成した後に、i 層 1 4 (i 層 2 4 1 に相当) プラズマ CVD 法 (成膜条件 ;  $\text{SiH}_4$  流量 : 20 sccm、 $\text{H}_2$  流量 : 200 sccm、チャンバ内圧力 : 133 Pa、高周波電力 60 W、基板温度 200 °C) により厚さ 200 nm のアモルファスシリコンから成る i 層 2 4 2 を形成し、この i 層 2 4 2 上に p 層 1 5 を形成して p i n 接合 2 0 0 を構成したこと以外は、実施例 2 と同様にして図 2 に示すハイブリッド型の太陽電池 2 0 と同様の構成を有する本発明による光電変換装置を製造した。

## (実施例 4)

p i n 接合 1 0 0 を構成した後に、n 層 1 3 と同様の n 層 3 3 を p 層 1 5 上に形成し、その上に i 層 2 4 2 と同様の i 層 3 4 を形成し、更にその上に p 層 1 5 と同様の p 層 3 5 を形成して p i n 接合 3 0 0 を構成したこと以外は、実施例 2 と同様にして図 3 に示すタンデム型の太陽電池 3 0 と同様の構成を有する本発明による光電変換装置を製造した。

## (比較例 2)

i 層 1 4 の代わりに比較例 1 と同様にして厚さ 400 nm の鉄シリサイド膜から成る i 層を形成したこと以外は、実施例 2 と同様にして光電変換装置を製造した。

## (光電変換装置の物性評価)

実施例 2 ~ 4 及び比較例 2 で得た各光電変換装置 (1 cm × 1 cm のモニターセル) に (株) ワコム電創社製のソーラーシミュレータ (製品名 : WXS-110-S) を用いて AM1.5、100 mW/cm<sup>2</sup> の強度条件で光を照射した時の I-V 特性を測定した。結果を以下に示す。

## (1) 実施例 2 の光電変換装置

半導体特有の I-V 特性 (ダイオード特性) を示す曲線が得られた。

$$J_{sc} : 13.4 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$$

$V_{oc} : 0.45 \text{ (V)}$

$F.F. : 0.60 \text{ (—)}$

変換効率 : 3.6 (%)

(2) 実施例3の光電変換装置

5 半導体特有のI-V特性(ダイオード特性)を示す曲線が得られた。

$J_{sc} : 18.0 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$

$V_{oc} : 0.42 \text{ (V)}$

$F.F. : 0.56 \text{ (—)}$

変換効率 : 4.2 (%)

10 (3) 実施例4の光電変換装置

半導体特有のI-V特性(ダイオード特性)を示す曲線が得られた。

$J_{sc} : 16.2 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$

$V_{oc} : 1.27 \text{ (V)}$

$F.F. : 0.50 \text{ (—)}$

15 変換効率 : 10.3 (%)

(4) 比較例2の光電変換装置

\* 半導体特有のI-V特性(ダイオード特性)を示す曲線は得られなかった。

すなわち、I-V平面において略直線で表されるようなI-V特性が得られた。

よって、 $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$ 、 $F.F.$ 、及び変換効率の評価は不可能であったが、I

20 -V平面座標における上記直線の切片値から、擬似的な特性値の評価を試みた。

以下、参照値としてそれらの結果を示す。

$J_{sc}$  (参考値) : 3.11 (mA/cm<sup>2</sup>)

$V_{oc}$  (参考値) : 0.15 (V)

$F.F.$  (参考値) : 0.25 (—)

25 変換効率 (参考値) : 0.11 (%)

産業上の利用可能性



本発明の光電変換素子、光電変換装置、及び鉄シリサイド膜は、太陽電池に利用できる。

## 請求の範囲

1. 第1のp層と、

前記第1のp層に対向するように設けられた第1のn層と、

前記第1のp層と前記第1のn層との間に設けられており、且つ、鉄原子、該  
5 鉄原子に結合したケイ素原子、及び水素原子を含む第1のi層と、  
を有する第1のp i n接合部を備える、光電変換素子。

2. 前記第1のi層は、前記水素原子の少なくとも一部が前記ケイ素原子  
又は前記鉄原子に結合されて成るものである、請求の範囲第1項に記載の光電変  
換素子。

10 3. 前記第1のi層が主として非晶質のものである、請求の範囲第1項又  
は第2項に記載の光電変換素子。

4. 前記第1のi層における前記水素原子の含有割合が1～25原子%で  
ある、請求の範囲第1項～第3項のいずれか一項に記載の光電変換素子。

5. 前記第1のp i n接合部が、前記第1のp層と前記第1のn層との間  
15 に設けられており、且つ主として非晶質のものであるケイ素膜から成る第2のi  
層を更に有する、  
請求項1～4のいずれか一項に記載の光電変換素子。

6. 第2のp層と、

前記第2のp層に対向するように設けられた第2のn層と、

20 前記第2のp層と前記第2のn層との間に設けられており、且つ非晶質ケイ素  
膜から成る第3のi層と、

を有しており、且つ前記第1のp i n接合部と直列に配置された第2のp i n接  
合部を備える、

請求の範囲第1項～第4項のいずれか一項に記載の光電変換素子。

25 7. 基体と、

前記基体の一侧に設けられた第1の電極層と、

前記第 1 の電極層に対向するように設けられた第 2 の電極層と、

前記第 1 の電極層上に形成された第 1 の n 層と、該第 1 の n 層に対向するように前記第 2 の電極層の一侧に形成された第 1 の p 層と、該第 1 の p 層と該第 1 の n 層との間に設けられており、且つ、鉄原子、該鉄原子に結合したケイ素原子、及び水素原子を含む第 1 の i 層と、を有する第 1 の p i n 接合部と、  
5 を備える、光電変換装置。

8. p i n 接合における i 層を構成する鉄シリサイド膜であって、

鉄原子、該鉄原子に結合したケイ素原子、及び水素原子を含み、且つ主として非晶質のものである、鉄シリサイド膜。

図1

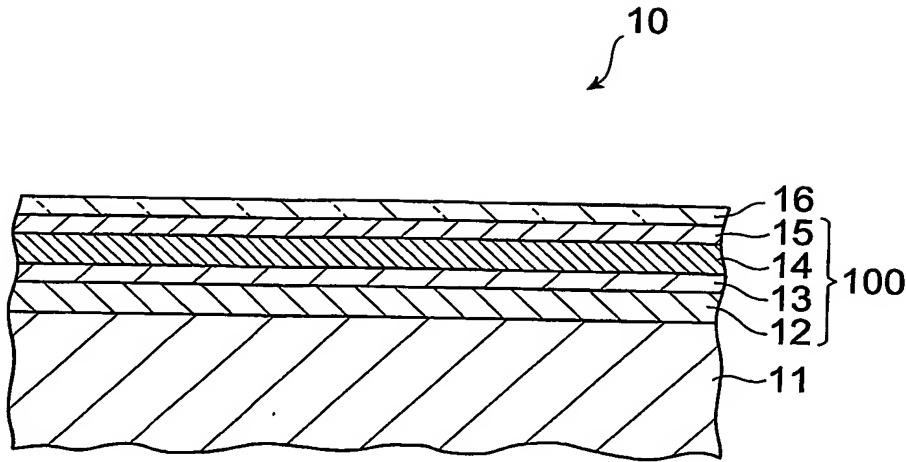


図2

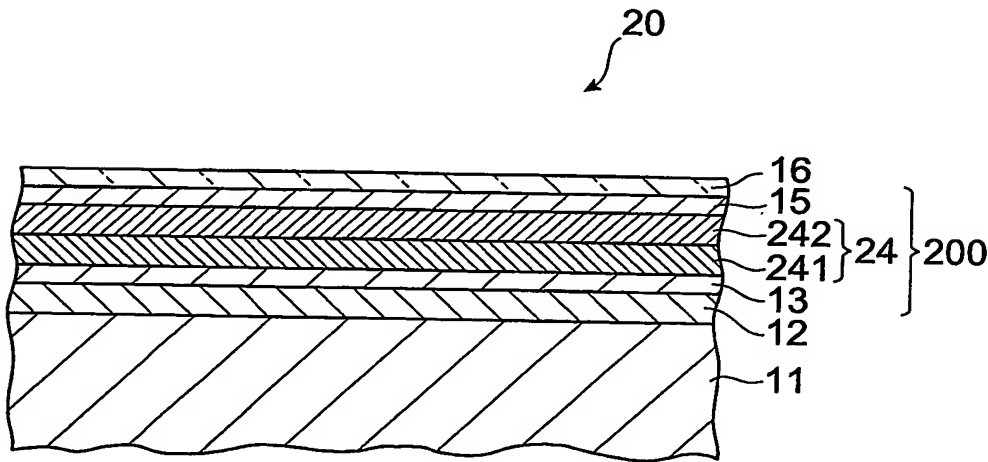


図3

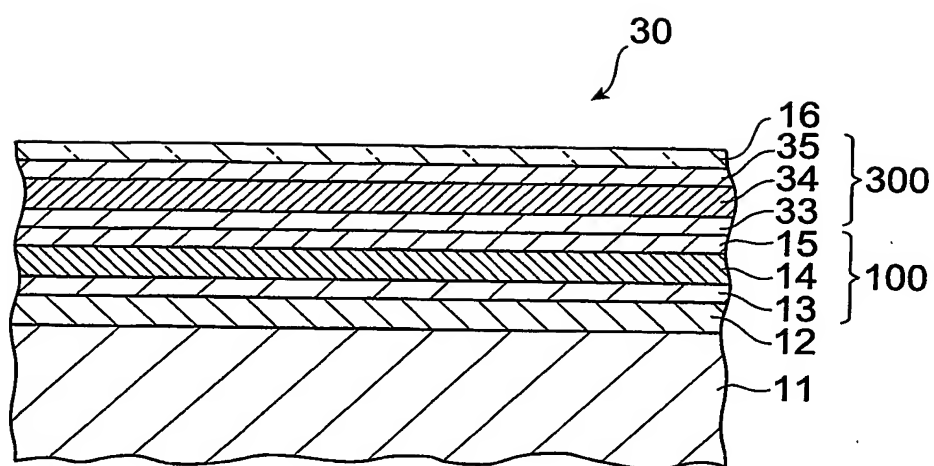


図4

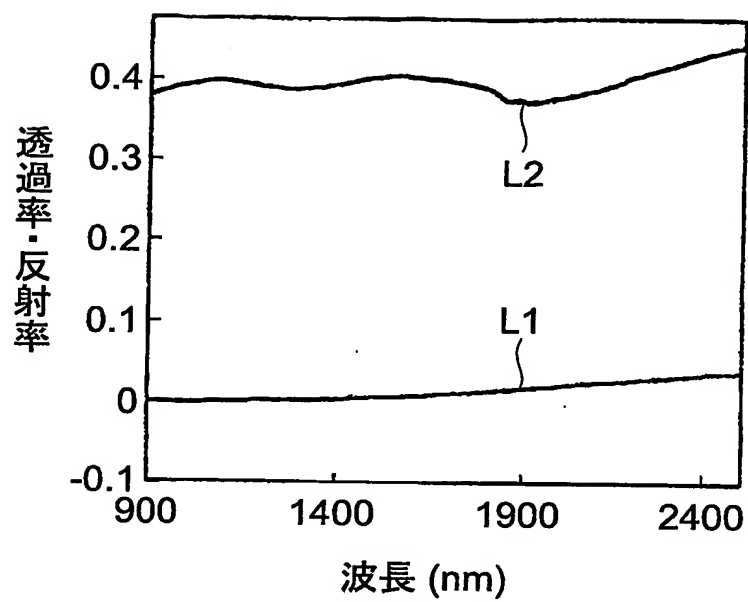


図5

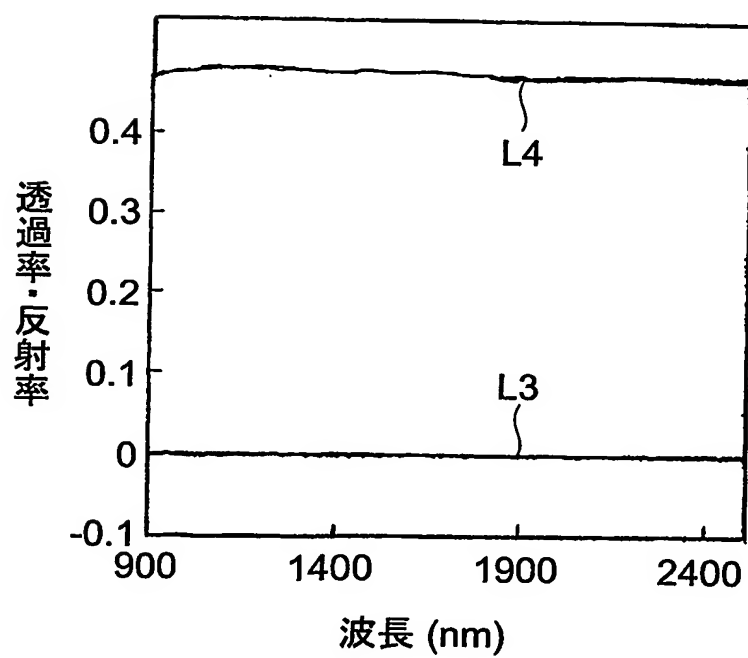


図6

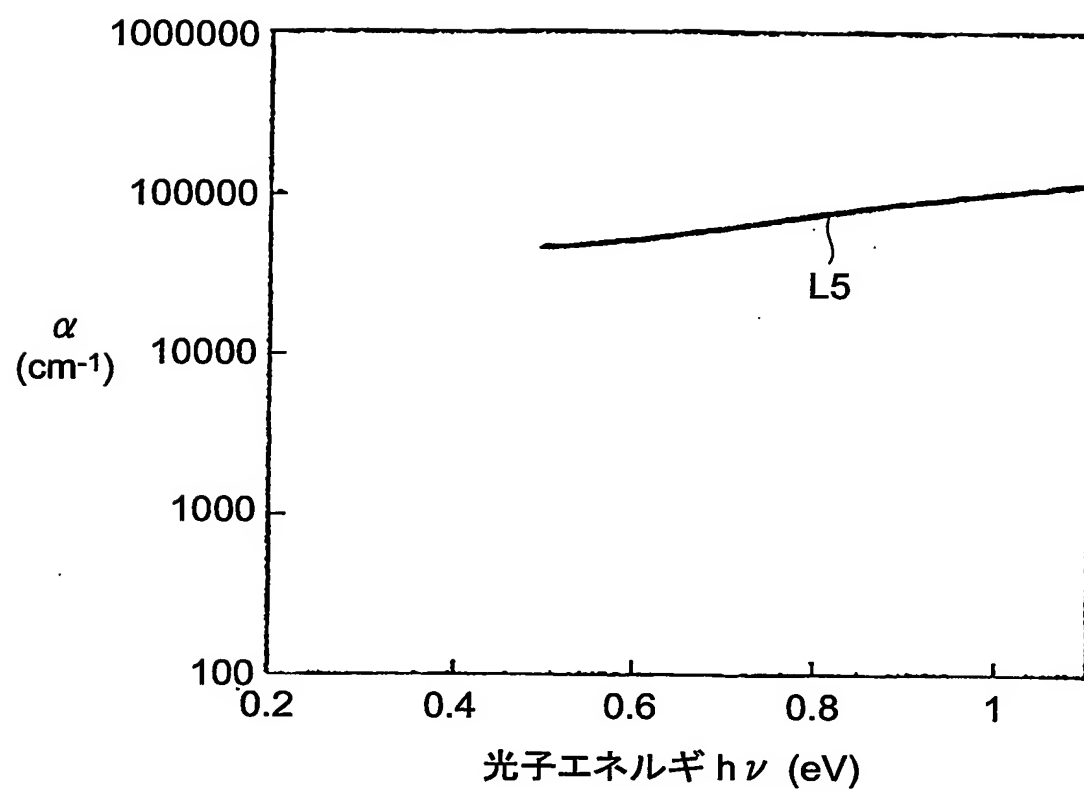
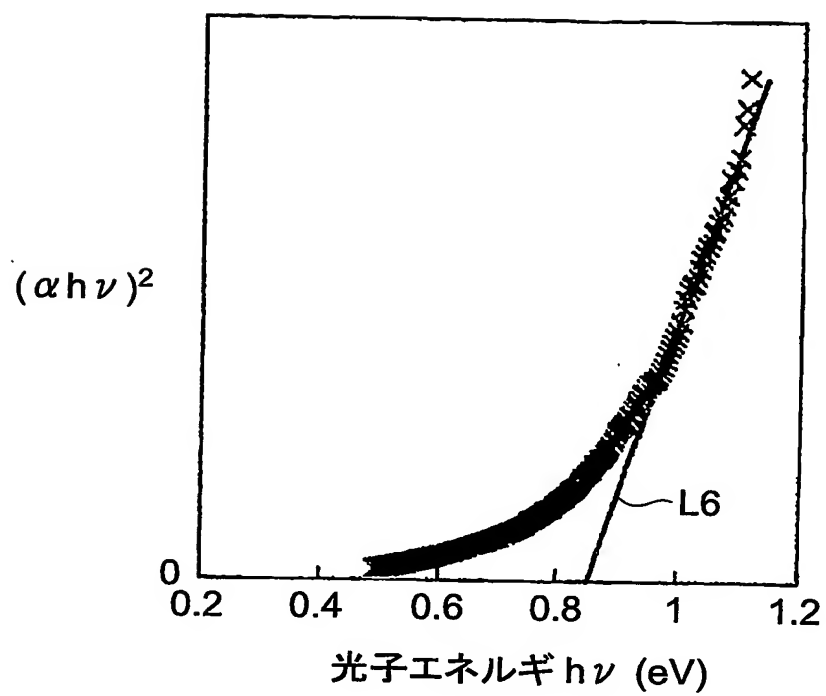


図7





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP2004/000322

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl.<sup>7</sup> H01L31/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> H01L31/04-31/078

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
O, X	Tsuyoshi YOSHITAKE, 'Amorphous Like Tetsu Silicide Handotai no Suisoka', Japan Atomic Energy Research Institute JAERI-Conf. 2002-014 '2002 Nen Silicide-kei Handotai Natsu no Gakko' Kenkyukai, 2003 January, pages 12 to 13	1-8
X	US 4539054 A (FUTABA DENKI KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 03 September, 1985 (03.09.85), Full text; all drawings & JP 58-190815 A	1-8
A	WO 98/18167 A (UNIVERSITY OF SURREY), 30 April, 1998 (30.04.98), Full text; all drawings & GB 2318680 A & EP 934604 A & US 6288415 B1 & JP 2001-502477 A	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:  <b>"A"</b> document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  <b>"E"</b> earlier document but published on or after the international filing date  <b>"L"</b> document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  <b>"O"</b> document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  <b>"P"</b> document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p><b>"T"</b> later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  <b>"X"</b> document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  <b>"Y"</b> document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  <b>"&amp;"</b> document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search  
19 February, 2004 (19.02.04)

Date of mailing of the international search report  
09 March, 2004 (09.03.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000322

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-47569 A (Kanagawa-ken), 15 February, 2002 (15.02.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2001-64099 A (Matsushita Electronics Corp.), 13 March, 2001 (13.03.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2002-324765 A (Mitsubishi Materials Silicon Corp.), 08 November, 2002 (08.11.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 9-82996 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 28 March, 1997 (28.03.97), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2-260666 A (Mitsubishi Electric Corp.), 23 October, 1990 (23.10.90), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 59-75682 A (Nippondenso Co., Ltd.), 28 April, 1984 (28.04.84), Full text; all drawings (Family: none)	5
P,X	JP 2003-188100 A (Japan Science and Technology Corp.), 04 July, 2003 (04.07.03), Full text; all drawings & WO 03/052159 A1	1-8
E,X	WO 2004-47601 A (Japan Science and Technology Corp.), 12 February, 2004 (12.02.04), Full text; all drawings (Family: none)	1-8

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L 31/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L 31/04 - 31/078

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
OX	吉武 剛, 「アモルファスライク鉄シリサイド半導体の水素化」, 日本原子力研究所 J A E R I - C o n f . 2 0 0 2 - 0 1 4 「2002年シリサイド系半導体・夏の学校」研究会, 2003. 01, p. 12-13	1-8
X	US 4539054 A (FUTABA DENSHI KOGYO K. K.) 1985. 09. 03, 全文, 全図 & JP 58-190815 A	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 02. 2004

国際調査報告の発送日

09. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

道祖土 新吾

2K

3106

電話番号 03-3581-1101 内線 3253

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 98/18167 A (UNIVERSITY OF SURREY) 1998. 04. 30, 全文, 全図 & GB 2318680 A & EP 934604 A & US 6288415 B1 & JP 2001-502477 A	1-8
A	JP 2002-47569 A (神奈川県) 2002. 02. 15, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2001-64099 A (松下電子工業株式会社) 2001. 03. 13, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2002-324765 A (三菱マテリアルシリコン株式会社) 2002. 11. 08, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 9-82996 A (三井東圧化学株式会社) 1997. 03. 28, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2-260666 A (三菱電機株式会社) 1990. 10. 23, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 59-75682 A (日本電装株式会社) 1984. 04. 28, 全文, 全図 (ファミリーなし)	5
PX	JP 2003-188100 A (科学技術振興事業団) 2003. 07. 04, 全文, 全図 & WO 03/052159 A1	1-8
EX	JP 2004-47601 A (科学技術振興事業団) 2004. 02. 12, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-8